

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-248851

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl. B29C 49/22
B32B 7/10
C08L 23/26
C08L 51/06
C08L 59/00
// B29K 23:00
B29K 59:00
B29L 22:00

(21)Application number : 08-059302

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 15.03.1996

(72)Inventor : FURUI KENJI
SUZUKI MASATO
AOSHIMA HIRONOBU

(54) MULTILAYERED BLOW MOLDED PRODUCT OF POLYACETAL RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a good multilayered blow molded product by providing an adhesive resin layer composed of a modified olefinic polymer between a resin layer composed of a polyacetal resin and a resin layer composed of other thermoplastic resin.

SOLUTION: A resin layer consisting of a polyacetal resin A, other thermoplastic resin B and a modified olefinic polymer C is plasticized by an extruder and extruded or injected from an annular die to form an annular molten or softened intermediate multilayered parison which is, in turn, held between molds and expanded by blowing air into the parison to be shaped and the shaped parison is cooled and solidified to be formed as a hollow object. The adhesive strength of the resin layer composed of the polyacetal resin A and the resin layer composed of the other thermoplastic resin B is set to 0.8kgf/15mm width or more by the presence of the adhesive resin layer composed of the modified olefinic polymer C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-248851

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| B 2 9 C 49/22 | | | B 2 9 C 49/22 | |
| B 3 2 B 7/10 | | | B 3 2 B 7/10 | |
| C 0 8 L 23/26 | L D A | | C 0 8 L 23/26 | L D A |
| 51/06 | L L K | | 51/06 | L L K |
| 59/00 | L M P | | 59/00 | L M P |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-59302

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 古井 健二

静岡県富士市伝法2401-2

(72) 発明者 鈴木 正人

静岡県庵原郡蒲原町小金411

(72) 発明者 青島 広宣

静岡県庵原郡富士川町北松野169-62

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂の多層ブロー成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐衝撃性、摺動性、耐クリープ性、耐薬品性等に優れた多層ブロー成形品を提供する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂(A) からなる樹脂層と、他の熱可塑性樹脂(B) からなる樹脂層との間に、変性オレフィン系(共)重合体(C) からなる接着性樹脂層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂(A) からなる樹脂層と、他の熱可塑性樹脂(B) からなる樹脂層との間に、変性オレフィン系(共)重合体(C) からなる接着性樹脂層を有する多層ブロー成形品。

【請求項2】 変性オレフィン系(共)重合体(C) が、カルボキシル基、グリシジル基又はこれらの誘導体基を有するものである請求項1記載の多層ブロー成形品。

【請求項3】 変性オレフィン系(共)重合体(C) が、オレフィンの単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィンと他の不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト重合させたものである請求項1記載の多層ブロー成形品。

【請求項4】 変性オレフィン系(共)重合体(C) が、オレフィンとカルボキシル基、グリシジル基又はこれらの誘導体基を有する不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト重合させたものである請求項1記載の多層ブロー成形品。

【請求項5】 変性オレフィン系(共)重合体(C) が、オレフィン系の単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィンと他の不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに共重合可能な不飽和モノマーの1種または2種以上或いは該不飽和モノマーの1種または2種からなる重合体をグラフト重合したものである請求項3記載の多層ブロー成形品。

【請求項6】 ポリアセタール樹脂(A) からなる樹脂層と、他の熱可塑性樹脂(B) からなる樹脂層との接着強度が、変性オレフィン系(共)重合体(C) からなる接着性樹脂層の存在により、0.8kgf/15mm 幅以上である請求項1～5の何れか1項記載の多層ブロー成形品。

【請求項7】 他の熱可塑性樹脂(B) が、変性オレフィン系(共)重合体(C) を含んでもよいオレフィン系(共)重合体である請求項1～6の何れか1項記載の多層ブロー成形品。

【請求項8】 ドローダウン指数が2.5 以上となる条件で多層バリソンを形成し、ブロー成形する請求項1～7の何れか1項記載の多層ブロー成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアセタール樹脂層が少なくとも1層以上からなる耐熱性、耐衝撃性、撓動性、耐クリープ性、耐薬品性に優れた多層ブロー成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ブロー成形品は自動車、OA機器、食品分野、諸工業等で広く採用されている。従来、ブロー成形には汎用樹脂が多用されており、エンジニアリングプラスチックの占める割

合は低いが、近年のブロー成形の利用分野の拡大に伴い高度の特性が要求されるようになり、エンジニアリングプラスチックの利用が図られている。エンジニアリングプラスチックの1つであるポリアセタール樹脂もその耐熱性、撓動性、耐クリープ性、耐薬品性等の良さを生かして、さかんに用途開発が行われてきている。しかしながら、ポリアセタール樹脂からなるブロー成形品は、水蒸気透過性、耐衝撃性等の面で要求に応えることができない場合があり、また汎用樹脂に比べると比重が大きく原料コストも高い。ポリアセタールの前記特性を生かしながらこれらの欠点を補うべく他の熱可塑性樹脂、例えば汎用樹脂であるポリオレフィン樹脂との多層化即ち多層ブロー成形が試みられているが、しかし、その成形品はポリアセタール樹脂層とポリオレフィン樹脂層の間で剥離を起こして、良好な多層ブロー成形品を得ることができなかった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はかかる問題を解決すべく、耐熱性、耐衝撃性、撓動性、耐クリープ性、耐薬品性、水蒸気浸透性に優れ、安価で軽量のポリアセタール樹脂の多層ブロー成形品を得るべく鋭意検討した結果、良好な接着用樹脂を見出し、ポリアセタール樹脂の欠点を補い、この樹脂の特徴を発揮する様に、別の熱可塑性樹脂との多層ブロー成形をすることでこの目的を達成し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はポリアセタール樹脂(A) からなる樹脂層と、他の熱可塑性樹脂(B) からなる樹脂層との間に、変性オレフィン系(共)重合体(C) からなる接着性樹脂層を有する多層ブロー成形品である。

【0004】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリアセタール樹脂(A) は、直鎖、分岐もしくは架橋の何れの構造を有していても構わない。直鎖状のポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテルあるいは環状ホルマールをコモノマーとして共重合することによって得られる。分岐もしくは架橋構造を有するポリアセタール樹脂は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基を1分子中に3個以上含有する多官能性化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテルあるいは環状ホルマールをコモノマーとして共重合することによって得られる。

【0005】 また本発明のポリアセタール樹脂(A) は、そのブロー成形性、耐衝撃性の向上のために、各種の衝撃性改良剤、例えばエラストマー等を配合したものであってもよい。その好ましい一例としてコアシェルポリマーの配合が挙げられる。ここでいうコアシェルポリマー

とは、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有する有機化合物であり、公知の方法によって調整することもできるし、また市販品を用いることもできる。その典型例はローム・アンド・ハース社のアクリロイドKM330 及びKM653、呉羽化学(株)のパラロイドKCA-102 及びKCA-301、武田薬品工業(株)のPO-0270 及びPO-0143、鐘淵化学工業(株)のカネエースFM、三菱レーヨン(株)のメタブレンC-102、E-901、W-800、S-2001等が挙げられる。この場合のコアシェルポリマーの配合量は、ポリアセタール樹脂 100重量部に対して1~100 重量部、好ましくは10~40重量部である。又、同様に、熱可塑性ポリウレタン樹脂と必要に応じて更にイソシアネート化合物を配合したものも好ましい例として挙げられる。この場合の配合量は、ポリアセタール樹脂 100重量部に対して熱可塑性ポリウレタン樹脂は1~100 重量部、好ましくは10~50重量部、イソシアネート化合物は、0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部で

$$\text{ドロウダウン指数} = \frac{\text{パリソンが 600mmまで押し出されるのに要する時間}}{\text{パリソンが 120mmまで押し出されるのに要する時間}}$$

【0010】次に、ポリアセタール樹脂と多層ブロー成形される熱可塑性樹脂(B)は、押出機内で一度溶融された後、押出温度が160~250℃でポリアセタールとの多層パリソンが形成されるものであれば何を使用しても構わない。押出温度が160℃未満であると、ポリアセタール樹脂の固化が始まり、押出負荷が極度に大きくなり、成形が困難になる。また、250℃を超えると、ポリアセタール樹脂の熱分解が始まり、成形ができなくなる。このような熱可塑性樹脂の具体的としては、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、6ナイロン、6,6ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、変成PPE等である。

【0011】本発明は、上記(A)と(B)からなる多層ブロー成形において、接着性樹脂層として、変性オレフィン系(共)重合体(C)からなる樹脂層を設けることを特徴とする。本発明において、接着性樹脂層として用いられる変性オレフィン系(共)重合体(C)は、極性基の導入によって変性させたオレフィン系(共)重合体であって、極性基の例としては、カルボキシル基、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、アミノ基等、及びこれらの誘導体基が挙げられるが、中でもカルボキシル基、グリシジル基又はこれらの誘導体基の導入により変性したものが好ましい。かかる変性オレフィン系(共)重合体あるいはその製造方法は各種知られており、特に限定されるものではないが、本発明の(C)成分としては、オレフィンの単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィンと他の不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラ

ある。

【0006】本発明のポリアセタール樹脂には、一般に合成樹脂に添加される公知の物質、即ち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤等を要求性能に応じて適宜添加することができる。また、ポリアセタール樹脂の特性を大巾に損なわない範囲で、他の樹脂を配合したものであってもよい。

【0007】本発明ではポリアセタール樹脂の溶融粘度の規定は特にはなく、他の熱可塑性樹脂との多層パリソンとして押し出した時のドロウダウン指数が2.5以上、特に3.0以上であることが好ましい。ドロウダウン指数は、以下の方法により決定される。

【0008】

ダイ/コア=50(mm)/46(mm)、押出量=24kg/H

【0009】

【数1】

フト重合させたもの、あるいはオレフィンとカルボキシル基、グリシジル基又はこれらの誘導体基を有する不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト重合させたもの、特にオレフィン系の単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィンと他の不飽和モノマーとの共重合体を基体とし、これに共重合可能な不飽和モノマーの1種または2種以上或いは該不飽和モノマーの1種または2種からなる重合体をグラフト重合したものが好ましい。例えば、ポリエチレン等のオレフィン系重合体を、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸で変性したものが好ましい重合体の1つとして例示される。本発明では、上記の如き(C)成分、特に酸変性オレフィン系(共)重合体接着性樹脂層として設けることが有用であり、その接着強度が0.8kgf/15mm巾以上有することで、スクイズした時のデラミが起こらない。更に大きな接着強度を得るには、(C)成分として結晶化度の低いものを用いるのが好ましい。

【0012】本発明の多層ブロー成形は、一般的に熱可塑性樹脂の多層ブロー成形に用いられる多層ブロー成形機を使用し通常の方法で行えばよい。即ち上記のポリアセタール樹脂(A)とその他の熱可塑性樹脂(B)と接着性樹脂としての(C)を押出機で可塑化し、これを環状のダイにより押出あるいは射出して環状の溶融又は軟化した中間体多層パリソンを形成し、これを金型に挟んで内部に気体を吹き込み、膨らませて金型に賦形し冷却固化し、中空体として形成される。

【0013】本発明のポリアセタール樹脂の多層ブロー成形条件として、押出温度は170~250℃で行うのが好ましいが、多層成分の主体となる熱可塑性樹脂のドロ

ダウンが生じない押出温度がこの範囲に入っているのが特に好ましい。また、内部に吹き込む気体については、空気、窒素その他何れにても良いが経済性を考え空気を通常用いて、その吹込圧は4～10kg/cm²が好ましい。更には、三次元ブロー成形機等の特殊ブロー成形機で成形することもできる。

【0014】本発明はポリアセタール樹脂とその他の熱可塑性樹脂との多層ブロー成形を行うことにより、ポリアセタール樹脂の欠点を補い且つ特徴を生かすことができることを特徴とする。必要に応じて、射出成形した部品との一体成形、溶着をしたり、射出成形のインサート／アウトサート品として使用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～3、比較例1～4

下記Aのポリアセタール樹脂とB₁、B₂の熱可塑性樹脂と接着性樹脂C₁、C₂を使用して、3種3層のブロー成形機（（株）プラコー製3-X Y 3層三次元ブロー成形機）で樹脂温度200～220℃、直径40mm（肉厚2.5mm）の3種3層のバリソンを押出し、次いで型締（型温60～80℃）と同時に吹込圧6kg/cm²で空気を吹込み、円筒状の3種3層の容器（内容量：500cc）をブロー成形により作成し、成形品の性状を評価した。尚、使用した樹脂材料及び評価方法は以下の通りである。

〔樹脂材料〕

A：ポリアセタールコポリマー

B₁：HDPE

B₂：6ナイロン

C₁：接着性樹脂（無水マレイン酸変性ポリエチレン；酸変性率の高いもの）

C₂：接着性樹脂（無水マレイン酸変性ポリエチレン；酸変性率の低いもの）

〔ブロー成形品評価〕

1) 接着強度

ブロー成形にて得られた平均肉厚1.5mmの円筒状容器より、長さ150mm巾15mmの短冊状の試験片を切り出し、その接着強度を測定した。

剥離速度：300mm/min（T型剥離）

2) 衝撃試験

ブロー成形にて得られた平均肉厚1.5mmの円筒状容器の破壊強度をDYNATUP 衝撃試験機（General Research Corp.）で測定した。

落錘重量：5.86kg、落錘高さ：86cm

3) ガソリン透過性

ブロー成形法にて得られた平均肉厚1.5mmの円筒状容器の中に市販のレギュラーガソリンを全容量の10%入れ密閉し、60℃の雰囲気中に放置し、ガソリンの透過度を測定した。

【0016】

【表1】

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 成形品層構成 | | | | | | | |
| 外層 | B ₁ | B ₁ | B ₂ | A | B ₁ | B ₁ | B ₂ |
| 接着層 | C ₁ | C ₂ | C ₂ | — | — | — | — |
| 内層 | A | A | A | — | — | A | A |
| 接着強度 kgf/15mm巾 | 3.0 | 1.2 | 1.6 | — | — | 0 | 0 |
| 衝撃強度 kN/mm | 1.8 | 1.8 | 2.1 | 0.4 | 1.8 | 1.0 | 1.4 |
| ガソリン透過度 g・mm/m ² ・24H | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 250 | 1.5 | 1.5 |

【0017】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂の多層ブロー成形品は、ポリアセタール樹脂の欠点を補い、特徴を

最大限に生かしていることを特徴とし、耐熱性、耐衝撃性、撓動性、耐クリープ性、耐薬品性等に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// B 2 9 K 23:00

59:00

B 2 9 L 22:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所